

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-018246  
 (43)Date of publication of application : 22.01.2002

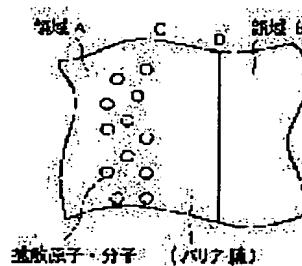
(51)Int.Cl. B01D 69/02  
 B32B 7/02  
 C23C 14/06  
 H05B 33/04  
 // C08J 7/06  
 C08L 67:00

(21)Application number : 2000-207373 (71)Applicant : SONY CORP  
 (22)Date of filing : 07.07.2000 (72)Inventor : OKITA HIROYUKI

## (54) BARRIER FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a barrier film having excellent gas barrier capacity.  
**SOLUTION:** In the barrier film arranged between two regions different in the concentration of predetermined atoms or molecules and preventing these atoms or molecules from penetrating and diffusing from the high concentration region to the low concentration region, at least a partial region in the thickness direction of the barrier film is set so as to become higher than the high concentration region in the concentration of the predetermined atoms or molecules.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS****[Claim(s)]**

**[Claim 1]** Barrier film with which it is allotted between the fields which are two from which the concentration of a predetermined atom or a molecule differs, and these atoms or a molecule is characterized by the thing of the thickness direction set up so that the concentration of the above-mentioned predetermined atom or a molecule may become high in part at least rather than the field where the above-mentioned concentration has a high field in the barrier film which prevents being invaded and spread to a low field from the field where concentration is high.

**[Claim 2]** Barrier film according to claim 1 characterized by having the concentration gradient to which the concentration of the above-mentioned predetermined atom or a molecule becomes high toward the field side where

the above-mentioned concentration is low in the thickness direction of the above-mentioned barrier film from the field side where the above-mentioned concentration is high.

**[Claim 3]** Barrier film according to claim 2 characterized by consisting of multilayers which carried out the laminating of the film with which the concentration of the above-mentioned predetermined atom or a molecule differs.

**[Claim 4]** The surface by the side of the field where the above-mentioned concentration is high at least is barrier film according to claim 1 characterized by being set up in the thickness direction of the above-mentioned barrier film so that the concentration of the above-mentioned predetermined atom or a molecule may become high rather than the high field of the above-mentioned concentration.

**[Claim 5]** Barrier film according to claim 1 with which a field is characterized by the thing which was set up so that the concentration of the above-mentioned predetermined atom or a molecule might become high rather than the field where the above-mentioned concentration is high, and to which it comes to carry out the ion implantation of an atom or a molecule predetermined

[above-mentioned] in part.

**[Claim 6]** Barrier film according to claim 1 which an atom or a molecule predetermined [above-mentioned] is oxygen, the field where the

above-mentioned concentration is high is atmospheric air, and the oxygen density of the surface by the side of the field where the above-mentioned concentration is high is more than 20 volume %, and is characterized by preventing invasion and diffusion of the oxygen in the above-mentioned atmospheric air.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention is allotted between the fields which are two from which the concentration of a specific atom or a molecule differs, and relates to the barrier film which prevents invasion and diffusion of a specific atom or a molecule between the two fields concerned.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] As a substrate for electron devices, inorganic materials, such as Si wafer and glass, have been used widely conventionally. However, since flexible-izing of lightweight-izing of a product and a substrate, low-cost-izing, a handling property, etc. are various, a macromolecule substrate is desired in recent years. However, the permeability of polymeric materials of gas is remarkably large in comparison with inorganic materials, such as glass.

Therefore, when a giant-molecule substrate is used as a substrate for electron devices, there is a problem of \*\* of a device oxidizing by the oxygen which penetrated the giant-molecule substrate, and was invaded and diffused in the electron device, and deteriorating and that the required degree of vacuum in an electron device is unmaintainable. For example, in JP,2-251429,A or JP,6-124785,A, the high polymer film is used as a substrate of an organic EL device. However, since the organic film deteriorates with oxygen and the steam which penetrate the high polymer film which is a substrate and invade in an organic EL device, in the case of these organic EL devices, it becomes inadequate [ a luminescence property ], and it can consider problems, like anxiety is in endurance.

#### [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, forming thin films, such as aluminum, in a high polymer film front face, and preventing invasion and diffusion of a predetermined atom or a molecule by using this thin film as the gas barrier film conventionally, is performed. Such technique is mainly used in the hood package. Then, also in the field of an electron device, to prevent invasion and diffusion of gas etc. by the technique using gas barrier film which was mentioned above is beginning to be tried. However, when polymeric

materials are used as an electron device substrate, for example, the gas barrier property ability of the conventional gas barrier film is inadequate, and good quality cannot be secured. That is, the actual condition is that the gas barrier film equipped with the outstanding gas barrier property ability which can secure good quality is not yet established.

[0004] Therefore, it is originated in view of the conventional actual condition mentioned above, and this invention aims at offering the gas barrier film which has the outstanding gas barrier property ability.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The barrier film concerning this invention is arranged between the fields which are two from which the concentration of a predetermined atom or a molecule (it is hereafter written as a predetermined atom.) differs. These atoms or a molecule is characterized by the thing of the thickness direction set up so that the concentration of a predetermined atom or a molecule may become high in part at least rather than the field where the field of concentration is high in the barrier film which prevents being invaded and spread to a low field from the field where concentration is high.

[0006] the barrier film concerning this invention -- the thickness direction of the barrier film -- setting -- the thickness direction -- it is set up so that the

concentration of a predetermined atom may become high in part at least rather than the field where the field of concentration is high. And invasion and diffusion of an atom are done toward the field where concentration is low from the field where concentration is high. Therefore, the predetermined atom which exists in the field where concentration is high cannot penetrate the field set up so that the concentration of a predetermined atom or a molecule might become high rather than the field where the concentration which exists in the barrier film is high. That is, the predetermined atom which exists in the field where concentration is high cannot penetrate the barrier film.

[0007] Therefore, it is prevented that the atom which exists in the field where the concentration of a predetermined atom is high is invaded and spread to the field where the concentration of a predetermined atom is low.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation concerning this invention is explained to a detail with reference to a drawing. In addition, this invention can be suitably changed in the range which is not limited to the following examples and does not deviate from the summary of this invention. The barrier film is arranged between the fields which are two from which the concentration of a predetermined atom or

a molecule (it is hereafter written as a predetermined atom.) differs, and the case where a predetermined atom, i.e., the diffusion atom set as the object of diffusion prevention, or a molecule (it is hereafter written as a diffusion atom.) prevents being invaded and spread to the field where concentration is low from the field where the concentration of a predetermined atom is high between two fields considers. In this case, generally the qualitative process of diffusion of the atom between two fields which sandwich the barrier film is explained as follows. In addition, it shall suppose that two predetermined fields consist of fields A where the diffusion atom set as the object of diffusion prevention exists, and fields B where a diffusion atom does not exist, and the barrier film shall be arranged between Fields A and Fields B concerned here.

[0009] First, the diffusion atom with which the diffusion atom touched the interface C of Field A and the barrier film 1 in the condition of having diffused the inside of Field A as shown in drawing 1 penetrates the interface C of Field A and the barrier film 1 immediately, as shown in drawing 2, and it melts into barrier film 1 surface by the side of Field A. Generally this process is called dissolution process of a diffusion atom.

[0010] Next, the diffusion atom which melted into the barrier film 1 spreads by diffusing the inside of the barrier film 1

freely according to the concentration gradient produced when a diffusion atom dissolved in barrier film 1 front face by the side of Field A. Then, a diffusion atom reaches the interface D of the barrier film 1 and Field B. Generally this process is called diffusion process. Moreover, in this process, in the diffusion atom which arrived at barrier film 1 front face by the side of Field B, as shown in drawing 3, the interface D of the barrier film 1 and Field B is penetrated, and the diffusion atom invaded and diffused to Field B appears.

[0011] Although this condition is still an unstationary state, if predetermined time amount passes soon, as shown in drawing 4, the concentration gradient of the diffusion atom in the inside of the barrier film 1 or a molecule will come to show linear distribution in the thickness direction of the barrier film 1, and will be in a steady state. When it comes to this steady state, the amount per unit time amount of the atom which penetrates the barrier film 1 and is diffused from Field A to Field B becomes fixed.

[0012] The flow consistency (the number of the atoms which pass the unit area in a solid-state to unit time amount) Q which will pass through the inside of the solid-state which consists of a heteroatom of a predetermined atom if it thinks in a single dimension that it \*\*1\*\*(ed) here is [0013], when the atomic consistency is set to c and it sets thickness of D and the

barrier film 1 to x for a diffusion coefficient.

[Equation 1]

$$Q = -D (dc/dx)$$

[0014] It is expressed (Fick's law). The flow consistency [in / in this formula / diffusion] Q is proportional to a concentration gradient ( $dc/dx$ ) about that magnitude, and means that a concentration gradient spreads from the higher, the reverse sense, i.e., concentration, one in the one where concentration is lower about that sense.

[0015] Then, in order to protect diffusion of a diffusion atom from one interface C to the interface D of another side in the barrier film 1, the barrier film 1 concerning this invention is characterized by having the field where the concentration of a diffusion atom is higher than the concentration of the diffusion atom in Field A in the thickness direction of the barrier film 1.

[0016] That is, by the barrier film 1 concerning this invention, it has the field which has concentration higher than the concentration in Field A about the thickness direction of the barrier film 1 about a predetermined atom. Therefore, into the barrier film 1, across the field in the barrier film 1, the atom invaded and diffused cannot be penetrated and cannot advance first from Field A. Consequently, a predetermined atom cannot reach the interface of Field B and the barrier film 1,

but it is prevented from Field A to Field B that a predetermined atom is invaded and spread.

[0017] Here, it has joined together in the sufficiently stable condition, and an atom diffuses the inside of the barrier film 1, and the atom in the barrier film 1 concerning this invention penetrates the interface C of Field A and the barrier film 1, and the interface D of Field B and the barrier film 1, and does not move out of the barrier film 1. This has an unstable atom in the barrier film 1, and when it is in the condition that it can be spread freely (for example, when the diffusion atom set as the object of invasion / diffusion prevention by the barrier film 1 exists in the barrier film 1), it is because the diffusion atom in the barrier film 1 is invaded and spread to Field B and the effectiveness using the barrier film 1 decreases.

[0018] As such barrier film 1, it is possible to take various gestalten.

[0019] For example, the barrier film 1 as shown in drawing 5 can be mentioned as an example of 1 configuration of the barrier film 1 concerning this invention. Drawing 5 is the mimetic diagram showing the condition that the barrier film 1 which applied this invention between the fields B where the concentration of a diffusion atom is low is arranged, and invasion and diffusion of the predetermined diffusion atom to Field B are prevented from Field A from the

field A where the diffusion atom set as the object of diffusion prevention exists by predetermined concentration, and Field A.

[0020] And this barrier film 1 has initial concentration distribution, i.e., a concentration gradient, as shown in drawing 5 in the predetermined diffusion atom. This barrier film 1 is specifically set to the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A. It goes [ in / in a predetermined diffusion atom, concentration is lower than Field A, and / the thickness direction of the barrier film 1 ] in the direction of field B from there. The concentration of a predetermined diffusion atom increases and it has the concentration gradient to which the concentration of a predetermined diffusion atom becomes high from Field A at the interface of the barrier film 1 and Field B; i.e., barrier film 1 front face by the side of Field B.

[0021] And in drawing 5, if the diffusion atom which exists in Field A touches the interface C of Field A and the barrier film 1, it will penetrate this and will melt into barrier film 1 surface by the side of Field A. And the diffusion atom which invaded into the barrier film 1 spreads by diffusing the inside of the barrier film 1 freely according to the concentration gradient produced when a diffusion atom dissolved in barrier film 1 surface by the side of Field A. That is, it goes into the

dissolution process of the diffusion atom mentioned above.

[0022] However, by this barrier film 1, since the predetermined concentration gradient mentioned above in the thickness direction of the barrier film 1 about the target diffusion atom is established, it invades from Field A, and the atom to diffuse cannot be in concentration, abbreviation, etc. in Field A by carrying out in the thickness direction of the barrier film 1, and can be diffused only to the Eth page which is concentration. That is, in the thickness direction of the barrier film 1, since the concentration of a diffusion atom becomes higher than the concentration of the diffusion atom of Field A rather than the Eth page as for Field B side, the diffusion atom which invaded from Field A cannot be diffused in Field B side more than the Eth page in the thickness direction of the barrier film 1. Therefore, since a diffusion atom cannot be invaded and diffused to Field A out of the barrier film 1, being invaded and spread is prevented from Field A to Field B.

[0023] Moreover, you may consider as the barrier film 1 as shown in drawing 6 as other examples for which the barrier film 1 has a predetermined concentration gradient in the thickness direction of the barrier film 1 about a diffusion atom. That is, the barrier film 1 shown in drawing 6 has initial concentration distribution, i.e., a concentration gradient,

as shown in drawing 6 in the predetermined diffusion atom. This barrier film 1 is specifically set to the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A. In a predetermined diffusion atom, have the concentration of Field A and an abbreviation EQC, and it goes in the direction of field B in the thickness direction of the barrier film 1 from there. The concentration of a predetermined diffusion atom increases and it has the concentration gradient to which the concentration of a predetermined diffusion atom becomes high from Field A at the interface of the barrier film 1 and Field B, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field B.

[0024] And in drawing 6, even if the diffusion atom which exists in Field A touches the interface C of Field A and the barrier film 1, since barrier film 1 front face by the side of Field A has the concentration of Field A and an abbreviation EQC in a predetermined diffusion atom, it cannot penetrate the interface C of Field A and the barrier film 1, and cannot melt into barrier film 1 surface by the side of Field A. That is, a diffusion atom cannot be invaded and diffused in the barrier film 1 from Field A. Therefore, it is prevented by using this barrier film 1 that the diffusion atom which exists in Field A is invaded and spread to Field B.

[0025] Moreover, in the above, it cannot

say that there is no atom which exceeds the Eth page in the thickness direction of the barrier film 1, and is invaded and diffused at Field B side, but there is a possibility that the diffusion atom which exceeds the Eth page, and is invaded and diffused at Field B side may exist also with a minute amount. That is, in the case of the barrier film 1 which has a concentration gradient to which the Eth page exists in the surface of the barrier film 1 by the side of Field B, in the barrier film 1 which has the concentration gradient of the diffusion atom mentioned above, there is a possibility that the diffusion atom which exceeds the Eth page, and is invaded and diffused at Field B side may exist also with a minute amount. In such a case, it must prevent that the diffusion atom exceeding such Eth page is invaded and spread to Field B rather than the Eth page according to the effectiveness of the concentration gradient of the barrier film 1 by the side of Field B and the Eth page, and the barrier film 1 and distance with the interface D with Field B.

[0026] Therefore, in order to prevent certainly the invasion and diffusion to the field B of a diffusion atom, the location of the Eth page in the thickness direction of the barrier film 1 needs to take into consideration and determine the concentration gradient which can prevent diffusion of the diffusion atom exceeding the Eth page certainly, and the distance

of the interface D with Field B, and the Eth page [ the barrier film 1 and ].

[0027] Moreover, although the barrier film 1 which has the concentration gradient of the diffusion atom mentioned above is formed by monolayer, it may be made into the multilayers to which the laminating of two or more film was carried out. That is, in the predetermined concentration gradient mentioned above as a whole, i.e., the thickness direction of the barrier film 1, the barrier film 1 which has the field where the concentration of a diffusion atom is high may consist of concentration of the diffusion atom in Field A by carrying out the laminating of the film which has a predetermined concentration gradient.

[0028] That is, as shown, for example in drawing 7, the laminating of the film [ with which the barrier film 1 has a predetermined concentration gradient about a predetermined diffusion atom / 1a 1b, 1c, and 1d ] film of four layers may be carried out, and it may be constituted. Moreover, the relation between Field A and the barrier film 1 and the relation between Field B and the barrier film 1, for example, adhesion etc., may be taken into consideration in this case, and the quality of the material of the film of each class may be changed and formed.

[0029] And the diffusion atom with which the invasion and diffusion to Field B are prevented by the barrier film 1 from Field A can prevent invasion and diffusion of

two or more diffusion atoms by forming the concentration gradient of a diffusion atom which is not limited to one kind and is different on the barrier film 1, respectively.

[0030] That is, as shown, for example in drawing 8, the barrier film 1 may be considered as the configuration which has a predetermined concentration gradient about the predetermined diffusion atom X, and a predetermined concentration gradient about the predetermined diffusion atom Y. With the predetermined concentration gradient about the diffusion atom X here It specifically sets to the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A. It goes [ in / in the diffusion atom X, concentration is lower than Field A, and / the thickness direction of the barrier film 1 ] in the direction of field B from there. The concentration of the diffusion atom X increases and it is the concentration gradient to which the concentration of the diffusion atom X becomes high from Field A in the interface of the barrier film 1 and Field B, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field B. With moreover, the predetermined concentration gradient about the diffusion atom Y It specifically sets to the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A. It goes [ in / in the diffusion atom Y, concentration is lower than Field A, and / the thickness

direction of the barrier film 1] in the direction of field B from there. The concentration of the diffusion atom Y increases and it is the concentration gradient to which the concentration of the diffusion atom Y becomes high from Field A in the interface of the barrier film 1 and Field B, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field B. By considering the barrier film 1 as such a configuration, the invasion and diffusion to Field B can be prevented with 11 layers of barrier film from the field A of two kinds of diffusion atoms, the diffusion atom X and the diffusion atom Y.

[0031] Furthermore, when the concentration gradient of the diffusion atom with which plurality differs on the barrier film 1 of one layer cannot be formed, you may make it prevent invasion and diffusion of two or more diffusion atoms by carrying out the laminating of two or more film which has a concentration gradient about a diffusion atom different, respectively.

[0032] That is, as shown, for example in drawing 9, the barrier film 1 may be considered as the configuration which carried out the laminating of the 1f of the film which has a predetermined concentration gradient about the predetermined diffusion atom Y to film 1e which has a predetermined concentration gradient about the predetermined diffusion atom X. With the predetermined concentration gradient about the

diffusion atom X here It specifically sets to the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A. In the thickness direction of the barrier film 1, it goes in the direction of field B from there where Field A and concentration spread abbreviation etc. in the diffusion atom X. The concentration of the diffusion atom X increases and it is the concentration gradient to which the concentration of the diffusion atom X becomes high from Field A in the interface of the barrier film 1 and Field B, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field B. With moreover, the predetermined concentration gradient about the diffusion atom Y It specifically sets to the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A. In the thickness direction of the barrier film 1, it goes in the direction of field B from there where Field A and concentration spread abbreviation etc.. in the diffusion atom Y. The concentration of the diffusion atom Y increases and it is the concentration gradient to which the concentration of the diffusion atom Y becomes high from Field A in the interface of the barrier film 1 and Field B, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field B. By considering the barrier film as such a configuration, the invasion and diffusion to Field B can be prevented from the field A of two kinds of diffusion atoms, the diffusion atom X and the diffusion atom Y.

[0033] Moreover, the barrier film 1 as shown in drawing 10 can be mentioned as other examples of a configuration of the barrier film 1 concerning this invention. Drawing 10 is the mimetic diagram showing the condition that the barrier film 1 which applied this invention between the fields B where the concentration of a diffusion atom is low is arranged, and invasion and diffusion of the predetermined diffusion atom to Field B are prevented from Field A from the field A where the diffusion atom set as the object of diffusion prevention exists by predetermined concentration, and Field A.

[0034] And this barrier film 1 has initial concentration distribution as shown in drawing 10 in the predetermined diffusion atom. Specifically, let this barrier film 1 be predetermined homogeneity concentration higher than Field A in the predetermined diffusion atom in the thickness direction of the barrier film 1 to the interface of Field B and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field B, from the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A.

[0035] And in drawing 10, even if the diffusion atom which exists in Field A touches the interface C of Field A and the barrier film 1, since barrier film 1 front face by the side of Field A has concentration higher than Field A in a

predetermined diffusion atom, it cannot penetrate the interface C of Field A and the barrier film 1, and cannot melt into barrier film 1 surface by the side of Field A. That is, the diffusion atom which exists in Field A cannot be invaded and diffused in the barrier film 1 from Field A. Therefore, it is prevented by using this barrier film 1 that a diffusion atom is invaded and spread to Field B.

[0036] Here, the barrier film 1 haves to be made into predetermined homogeneity concentration higher than Field A in a predetermined diffusion atom in no locations in the thickness direction of the barrier film 1 to the interface of Field B and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field B, from the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A. That is, in the thickness direction of the barrier film 1, only predetermined thickness should be made into predetermined concentration higher than Field A to a position from barrier film 1 front face by the side of Field A. Here, predetermined thickness means the thickness of extent which can prevent certainly invasion and diffusion of the predetermined atom from Field A.

[0037] Moreover, the diffusion atom with which the invasion and diffusion to Field B are prevented by the barrier film 1 from Field A in the case of this barrier film 1 can prevent invasion and diffusion of two or more diffusion atoms by forming

the concentration gradient of a diffusion atom which is not limited to one kind and is different on the barrier film 1, respectively.

[0038] That is, as shown, for example in drawing 11, the barrier film 1 may be considered as the configuration which has the predetermined concentration about the predetermined diffusion atom X, and the predetermined concentration about the predetermined diffusion atom Y. Here, the predetermined concentration about the diffusion atom X is concentration higher than the concentration of the diffusion atom X in Field A. Moreover, the predetermined concentration about the diffusion atom Y is concentration higher than the concentration of the diffusion atom Y in Field A. By considering the barrier film 1 as such a configuration, the invasion and diffusion to Field B can be prevented with the barrier film 1 from the field A of two kinds of diffusion atoms, the diffusion atom X and the diffusion atom Y.

[0039] Furthermore, when the concentration gradient of the diffusion atom with which plurality differs on the barrier film 1 of one layer cannot be formed, you may make it prevent invasion and diffusion of two or more diffusion atoms by carrying out the laminating of two or more film which has a concentration gradient about a diffusion atom different, respectively.

[0040] That is, as shown, for example in

drawing 12, the barrier film 1 may be considered as the configuration which carried out the laminating of 1g of film which has predetermined concentration about the predetermined diffusion atom X, and the 1h of the film which has predetermined concentration about the predetermined diffusion atom Y. Here, the predetermined concentration about the diffusion atom X is concentration higher than the concentration of the diffusion atom X in Field A. Moreover, the predetermined concentration about the diffusion atom Y is concentration higher than the concentration of the diffusion atom Y in Field A. By considering the barrier film 1 as such a configuration, the invasion and diffusion to Field B can be prevented from the field A of two kinds of diffusion atoms, the diffusion atom X and the diffusion atom Y.

[0041] Moreover, although the example mentioned above is the barrier film 1 with which the predetermined concentration gradient about a predetermined diffusion atom was formed in coincidence in case it forms the barrier film 1, as for the barrier film 1 concerning this invention, the predetermined concentration gradient about a predetermined diffusion atom may be formed after barrier film 1 formation. As such barrier film 1, what formed the concentration gradient about a predetermined diffusion atom by the ion implantation is mentioned after the

usual barrier film 1 formation, for example.

[0042] Drawing 13 is the mimetic diagram having shown the concentration gradient of the ion notes Irihara child at the time of performing an ion implantation to a macromolecule substrate. That is, when the ion implantation of the predetermined diffusion atom is carried out to the usual barrier film 1, in the thickness direction of the barrier film 1, the same concentration gradient as drawing 13 can be acquired.

[0043] That is, as shown, for example in drawing 14, the barrier film 1 which has a predetermined concentration gradient about a predetermined diffusion atom can be constituted. This barrier film 1 has initial concentration distribution as shown in drawing 14 in the predetermined diffusion atom. In the thickness direction of the interface C of Field A and the barrier film 1, i.e., barrier film 1 front face by the side of Field A, to the barrier film 1, the concentration of a diffusion atom becomes high toward the direction of field B to the Fth predetermined page, and, specifically, this barrier film 1 has the concentration gradient to which the concentration of a diffusion atom becomes low toward the direction of field B from the Fth more page.

[0044] And in drawing 14, even if the diffusion atom which exists in Field A

touches the interface C of Field A and the barrier film 1, since barrier film 1 front face by the side of Field A has concentration higher than Field A in a predetermined diffusion atom, it cannot penetrate the interface C of Field A and the barrier film 1, and cannot melt into barrier film 1 surface by the side of Field A. That is, the diffusion atom which exists in Field A cannot be invaded and diffused in the barrier film 1 from Field A. Therefore, it is prevented by using this barrier film 1 that a diffusion atom is invaded and spread to Field B.

[0045] Moreover, since the oxygen density in atmospheric air is abbreviation 20 volume % when a predetermined diffusion atom tends to form in a base material the barrier film which is oxygen and is applied to this invention, and tends to prevent invasion and diffusion of the oxygen in atmospheric air, for example and it thinks in piles for the example mentioned above, the concentration of the predetermined diffusion atom of Field A will call it abbreviation 20 volume %. Namely, what is necessary is just to consider the barrier film as the configuration in which an oxygen density has a field higher than abbreviation 20 volume % in the thickness direction of the barrier film 1 concerned by the barrier film concerning this invention, in order to prevent invasion and diffusion of the oxygen in atmospheric air. For example, the barrier

film is good also as a configuration which has 25% of uniform oxygen density toward the front face by the side of a base material in the thickness direction of the barrier film concerned from the front face of the barrier film by the side of atmospheric air.

[0046] Even if the oxygen atom which exists in atmospheric air by considering as such a configuration touches the interface of atmospheric air and the barrier film, since it has an oxygen density with the barrier film front face higher than the inside of atmospheric air by the side of atmospheric air, it cannot penetrate the interface of atmospheric air and the barrier film, and cannot melt into the barrier film surface by the side of atmospheric air. That is, the oxygen atom in atmospheric air cannot be invaded and diffused in the barrier film out of atmospheric air. Therefore, it is prevented by using this barrier film that the oxygen atom in atmospheric air is invaded and spread to a base material.

[0047] Moreover, barrier film which was mentioned above can be used in various fields, such as electron devices, such as for example, an organic EREKUROTO luminescence component (it is hereafter called an organic EL device.), and a semiconductor device.

[0048] Drawing 15 is the important section sectional view showing an example which applied the barrier film concerning this invention to the organic

electroluminescent element (it is hereafter called an organic EL device.).

[0049] The 1st electrode 13 whose organic EL device 11 is the anode plate where it was formed on the 1 principal plane of the film-like plastic plate 12 and the film-like plastic plate 12, The organic electroluminescence layer 19 formed on the anode plate which is the 1st electrode 13, and the cathode which is the 2nd electrode 17 formed on the organic electroluminescence layer 19, It has the barrier film which is the protective layer 18 formed so that the cathode and the organic EL device 11 which are the 2nd electrode 17 might be covered, and the barrier film which is the protective layer 18 formed on the other principal planes of a film-like plastic plate, and is constituted.

[0050] The film-like plastic plate 12 serves as a base material of an organic EL device 11, and each class which constitutes an organic EL device 11 is formed on this film-like plastic plate 12. As an ingredient used for the film-like plastic plate 12, it is PET (polyethylene terephthalate etc. can be used suitably.), for example. Moreover, as an ingredient used for the film-like plastic plate 12, it is not limited to these ingredients, and to the light, if it is an ingredient with high permeability, anything can be used.

[0051] And as for the thickness of the film-like plastic plate 12, it is desirable to be referred to as 50 micrometers or more

500 micrometers or less. Since it is difficult for this film-like plastic plate 12 the very thing to hold sufficient surface smoothness when thickness of the film-like plastic plate 12 is set to less than 50 micrometers, when an organic EL device 11 is constituted, it is because there is a possibility that it may become difficult to maintain the good surface smoothness of an organic EL device 11. Moreover, when thickness of the film-like plastic plate 12 is made thicker than 500 micrometers, it becomes difficult to bend freely film-like plastic plate 12 the very thing, namely, since the flexibility of film-like plastic plate 12 the very thing becomes scarce, when an organic EL device 11 is constituted, it is because the flexibility of an organic EL device 11 worsens.

[0052] In order to make it possible for the work function from the vacuum level of an electrode material to be large, and to take out organic electroluminescence from an anode plate side, in order to pour in a hole efficiently as an anode material used for the 1st electrode 13 which is an anode plate, it is desirable to use transparency or a translucent ingredient. As such an ingredient, the oxide of ITO and SnO<sub>2</sub> grade is used widely, for example. However, when the anode material contains oxygen, there is a possibility that these oxygen may be invaded and spread from the interface of an organic electroluminescence layer and

an anode plate to in the organic electroluminescence layer 19. And when oxygen is invaded and spread in the organic electroluminescence layer 19, there is a possibility that the organic electroluminescence layer 19 deteriorates by this oxygen, it may originate in this and the endurance of an organic EL device 11 may deteriorate. Therefore, it is desirable that oxygen is not contained as much as possible in the anode material which constitutes an anode plate.

[0053] So, in this organic EL device 11, the nitride is used as an anode material which is the 1st electrode 13. In addition, a nitride means the nitride which does not contain oxygen into this specification.

[0054] As a nitride which can be used as such an anode material, TiN is mentioned, for example. When TiN is used as an anode material, since the adhesion of TiN over a film-like plastic plate (PET), for example, polyethylene terephthalate, is good, it cannot separate easily from the film-like plastic plate 12, and can raise the endurance of an organic EL device 11. Moreover, a nitride is not limited to this, the work function from the vacuum level of an electrode material is large, and if it is transparency or a translucent ingredient, it can use any ingredient.

[0055] And as for the thickness of the anode plate mentioned above, it is desirable to be referred to as 10 micrometers or more 50 micrometers or less. This is because thickness is too thin,

so it stops fully functioning as an anode plate when the thickness of an anode plate is less than 10 micrometers. Moreover, it is because the permeability of the light worsens and it stops being suitable for practical use, when the thickness of an anode plate is thicker than 50 micrometers.

[0056] The organic electroluminescence layer 19 is equipped with the electron hole transportation layer 14, a luminous layer 15, and the electronic transportation layer 16, and is constituted, and it comes to form these each class in this order on an anode plate.

[0057] The electron hole transportation layer 14 conveys the electron hole poured in from the anode plate to a luminous layer 15. As an ingredient usable as an electron hole transportation ingredient Benzine or its derivative, a styryl amine or its derivative, a triphenylmethane color, or its derivative is begun. A porphyrin or its derivative, triazole or its derivative, an imidazole, or its derivative, OKISA diazole or its derivative, the poly aryl alkane, or its derivative, A phenylenediamine or its derivative, arylamine, or its derivative, oxazole or its derivative, an anthracene or its derivative, and full -- me -- non or its derivative -- The monomer of heterocycle type conjugated system, such as a hydrazone or its derivative, a stilbene, its derivative or a polysilane system compound, a vinylcarbazole system

compound, a thiophene system compound, and an aniline system compound, oligomer, a polymer, etc. are mentioned.

[0058] Specifically alpha-naphthylphenyl diamine, a porphyrin, a metal tetra-phenyl porphyrin, Metal naphthalocyanine, 4, 4', a 4"-trimethyl triphenylamine, 4, 4', a 4"-tris (3-methylphenyl phenylamino) triphenylamine triphenylamine, N, N, N', N'-tetrakis (p-tolyl) p-phenylene diamine, Although N, N, N', an N' - tetra-phenyl 4 and 4'-diamino biphenyl, N-phenyl carbazole, a 4-G p-tolylamino stilbene, Pori (PARAFENIREMBINIREN), Pori (thiophene vinylene), Pori (2 and 2'-thienyl pyrrole), etc. are mentioned It is not limited to these.

[0059] In a luminous layer 15, an electron and an electron hole join together and the binding energy is emitted as a light. In drawing 15, although the luminous layer 15 is formed independently, the electronic transportability luminous layer which served both as the electron hole transportation layer 14 and the luminous layer 15, and the electronic transportation layer 16 and a luminous layer 15 can also be used. Since the electron hole poured into the electron hole transportability luminous layer from the anode plate is shut up by the electronic transportation layer when an electron hole transportability luminous

layer is used, recombination effectiveness improves. Moreover, since the electron poured into the electronic transportability luminous layer from cathode is confined in an electronic transportability luminous layer when an electronic transportability luminous layer is used, recombination effectiveness improves like the case where an electron hole transportability luminous layer is used.

[0060] As an ingredient of a luminous layer 15, that a cathode side to an electron can be poured in for an electron hole again and the poured-in charge, i.e., an electron hole, and an electron can be moved from an anode plate side at the time of electrical-potential-difference impression, and organic materials, such as for example, the low-molecular fluorochrome and the macromolecule of fluorescence which fulfill conditions, like that the place which an electron hole and an electron recombine can be offered, and luminous efficiency is high, and a metal complex, can be used.

[0061] As such an ingredient, an anthracene, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a chrysene, perylene, a butadiene, a coumarin, an acridine, a stilbene, a tris (8-quinolinolato) aluminum complex, a screw (benzoquinolinolato) beryllium complex, the Tori (dibenzo ylmethyl) phenanthroline europium complex, a JITORUI ruby nil biphenyl, etc. can be

mentioned, for example.

[0062] The electronic transportation layer 16 conveys the electron poured in from the 2nd electrode 17 which is cathode to a luminous layer 15. As an ingredient usable as an ingredient of the electronic transportation layer 16, a quinoline or its derivative, perylene or its derivative, bis-styryl or its derivative, pyrazine, or its derivative is mentioned.

[0063] Specifically, 8-hydroxy kino RINARU minium, an anthracene, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a chrysene, perylene, a butadiene, a coumarin, an acridine, stilbenes, or these derivatives are mentioned.

[0064] In order to pour in an electron efficiently as a cathode material used for the 2nd electrode 17 which is cathode, it is desirable to use a metal with the small work function from the vacuum level of an electrode material.

[0065] Low work function metals, such as aluminum, an indium, magnesium, silver, calcium, and a barium lithium, may be used alone, or specifically, these metals may be used for stability as an alloy with other metals, raising.

[0066] In order to secure the dependability of a drive of an organic EL device 11, and in order to prevent degradation of an organic EL device 11, a protective layer 18 closes an organic EL device 11, and carries out the operation which intercepts oxygen and moisture. Here, in this organic EL device, the

barrier film concerning this invention mentioned above as a protective layer is used. And in this protective layer 18, the oxygen density is considered as 25 volume % and uniform concentration distribution in the thickness direction of a protective layer. Since it cannot set to this organic EL device and the exterior of an organic EL device, i.e., the oxygen in atmospheric air, cannot be invaded and spread in an organic EL device by this, it deteriorates by the oxygen which the interior of an organic EL device invaded and diffused from the exterior, and can prevent that endurance worsens.

[0067] As an ingredient used for a protective layer 18, airtightness is able to maintain, and the metal simple substance which can penetrate luminescence generated in the luminous layer 15, or its alloy can be chosen suitably, and can be used. As for a protective layer 18, it is desirable to form so that the organic EL device 11 whole may be covered, as shown in a cathode top, and not only the other principal planes of a film-like plastic plate but drawing 15. It is because invasion into the organic EL device 11 of the oxygen from the outside or moisture can be prevented by forming a protective layer 18 so that the organic EL device whole [1] may be covered.

[0068] Specifically, SiO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, SiNX, etc. can be mentioned.

[0069] The organic EL device 11

mentioned above can be made like next, and can be produced.

[0070] First, the 1st electrode 13 which is an anode plate with a thickness of 10nm it is thin from TiN is formed by reactant DC sputtering as a substrate on the 1 principal plane of the film-like plastic plate 12 which consists of a PET with a thickness of 50 micrometers.

[0071] And the organic electroluminescence layer 19 is formed on the 1st electrode 13 which is an anode plate mentioned above. the above -- setting -- organic electroluminescence -- a layer -- 19 -- an electron hole -- transportation -- a layer -- 14 -- a luminous layer -- 15 -- and -- an electron -- transportation -- a layer -- 16 -- this -- order -- a laminating -- carrying out -- \*\*\*\* -- although -- for example -- an anode plate -- a buffer layer -- 14 -- ' -- an electron hole -- transportation -- a layer -- 15 -- ' -- and -- an electron -- transportation cum a luminous layer -- 16 -- ' -- this order -- a laminating -- you may carry out . In this case, it forms anode plate buffer layer 14' and by forming electron hole transportation layer 15' and luminous layer [ electronic transportation cum ] 16' with vacuum deposition in this order. Here, anode plate buffer layer 14' is formed by forming m-MTDATA [4, 4', and a 4"-tris (3-methylphenyl phenylamino) triphenylamine]. moreover, electron hole transportation layer 15' -- for example,

TPD -- [ -- N and N - diphenyl-N, and 'N, N' -- the - screw (3-methylphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' -- it forms by forming - diamine]. And luminous layer [ electronic transportation-cum-] 16' is formed by forming Alq3 (8-hydroxy kino RINARU minium). And thickness of the organic electroluminescence layer 19 is set to 150nm.

[0072] Next, for example, the AlTi film is formed by sputtering in thickness of 100nm on the organic electroluminescence layer 19 formed as mentioned above as the 2nd electrode 17 which is cathode.

[0073] And the barrier film which is the protective layer 18 with a thickness of 1000nm it is thin from SiO<sub>2</sub> so that whole each class formed in the above may be covered is formed by sputtering.

[0074] Finally, the barrier film which is the protective layer 18 with a thickness of 1000nm it is thin from SiO<sub>2</sub> is formed by sputtering on the other principal planes of a film-like plastic plate.

[0075] Here, the barrier film which is a protective layer 18 can be formed in the condition that the oxygen density was considered as a part for 25 volume % and uniform concentration distribution in the thickness direction of a protective layer 18, by forming membranes, for example on the following membrane formation conditions.

[0076] membrane formation condition injection power: -- 2500W sputtering gas:

-- Ar+O<sub>2</sub> sputtering gas pressure: -- 1mTorr sputtering target: -- Si target substrate temperature: -- it is prevented that the organic EL device produced as mentioned above about 100 degrees C penetrates a film-like plastic plate, and the oxygen of the exterior of an organic EL device invades and diffuses it in an organic EL device since the barrier film concerning this invention is formed in the other principal plane side of a film-like plastic plate. Moreover, since this organic EL device is covered by the barrier film concerning this invention as it covers whole each class which constitutes an organic EL device, it is prevented that the oxygen of the exterior of an organic EL device penetrates a protective layer 18, and is invaded and spread in an organic EL device. Consequently, it is prevented that degradation of the endurance of the organic EL device with which the inside of an organic EL device deteriorated by oxygen, and originated in this degradation arises.

[0077] Moreover, in the above, in case the barrier film is formed, it forms in coincidence, but when forming the concentration gradient of oxygen by the ion implantation, for example after forming the barrier film, the concentration gradient of the oxygen in the barrier film is the following, and can be made and formed.

[0078] First, the barrier film is formed, for example according to the following

membrane formation conditions.

[0079] membrane formation condition injection power: -- 2500W sputtering gas: -- Ar+O<sub>2</sub> sputtering gas pressure: -- 1mTorr sputtering target: -- Si target substrate temperature: -- the concentration gradient of oxygen is formed to about 100 degrees C, next the barrier film which formed membranes. Using mass separation mold ion implantation equipment, the concentration gradient of oxygen accelerates oxygen ion to 150keV(s), and injects it into a barrier film front face. Thereby, the poured-in oxygen shall show concentration distribution which has a peak near about 50nm from a front face.

[0080]

[Effect of the Invention] As explained to the detail, as mentioned above, the barrier film concerning this invention In the barrier film with which it is allotted between the fields which are two from which the concentration of a predetermined atom or a molecule differs, and these atoms or a molecule prevents being invaded and spread to a low field from the field where concentration is high A field is the thing of the thickness direction which is set up and becomes so that the concentration of the above-mentioned predetermined atom or a molecule may become high rather than the field where the above-mentioned concentration is high in part at least.

[0081] That is, in the thickness direction

of the barrier film, since the barrier film concerning this invention has the field set up so that the concentration of a predetermined atom or a molecule might become high rather than the field where concentration is high, it can prevent that the predetermined atom or predetermined molecule which exists in the field where concentration is high is invaded and spread to the field where concentration is low.

[0082] Therefore, according to this invention, the barrier film which has the usable outstanding gas barrier property ability also in various fields, such as an electron device, can be offered.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing explaining the process of diffusion of the atom between two fields which sandwich the barrier film.

[Drawing 2] It is drawing explaining the process of diffusion of the atom between two fields which sandwich the barrier film.

[Drawing 3] It is drawing explaining the process of diffusion of the atom between two fields which sandwich the barrier film.

[Drawing 4] It is drawing explaining the process of diffusion of the atom between two fields which sandwich the barrier film.

[Drawing 5] It is a mimetic diagram explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 6] It is a mimetic diagram explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 7] It is a mimetic diagram explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 8] It is a mimetic diagram explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 9] It is a mimetic diagram explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 10] It is a mimetic diagram explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 11] It is a mimetic diagram explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 12] It is a mimetic diagram

explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 13] It is the mimetic diagram having shown the concentration gradient of the ion notes Irihara child at the time of performing an ion implantation to a macromolecule substrate.

[Drawing 14] It is a mimetic diagram explaining the condition of having arranged the barrier film concerning this invention between two predetermined fields.

[Drawing 15] It is important section drawing of longitudinal section showing the example of 1 configuration of the organic EL device which applied the barrier film concerning this invention.

#### [Description of Notations]

1 Field A, 2 Field B, 3 Barrier Film, 11 Organic EL Device, 12 Film-like Plastic Plate, 13 1st Electrode, 14 Electron Hole Transportation Layer, 15 Luminous Layer, 16 Electronic Transportation Layer, 17 2nd Electrode, 18 Protective Layer, 19 Organic Electroluminescence Layer

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-18246

(P2002-18246A)

(43)公開日 平成14年1月22日 (2002.1.22)

(51) Int.Cl.  
B 01 D 69/02  
B 32 B 7/02  
C 23 C 14/06  
H 05 B 33/04  
// C 08 J 7/06

識別記号

CFD

F I  
B 01 D 69/02  
B 32 B 7/02  
C 23 C 14/06  
H 05 B 33/04  
C 08 J 7/06

FI

B 01 D 69/02

B 32 B 7/02

C 23 C 14/06

H 05 B 33/04

C 08 J 7/06

マークト (参考)

3 K 007

4 D 006

N 4 F 006

4 F 100

CFDZ 4 K 029

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-207373(P2000-207373)

(22)出願日 平成12年7月7日 (2000.7.7)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 沖田 裕之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(74)代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

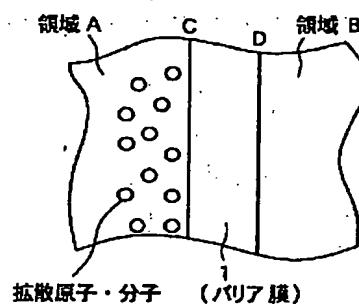
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バリア膜

(57)【要約】

【課題】 優れたガスバリア性能を有するバリア膜を提供する。

【解決手段】 所定の原子又は分子の濃度が異なる2つの領域間に配され、これら原子又は分子が濃度の高い領域から低い領域へと侵入・拡散することを防止するバリア膜1において、厚み方向の少なくとも一部領域が、上記濃度の高い領域よりも上記所定の原子又は分子の濃度が高くなるように設定されている。



(2)

1.

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の原子又は分子の濃度が異なる2つの領域間に配され、これら原子又は分子が濃度の高い領域から低い領域へと侵入・拡散することを防止するバリア膜において、

厚み方向の少なくとも一部領域が、上記濃度の高い領域よりも上記所定の原子又は分子の濃度が高くなるように設定されていることを特徴とするバリア膜。

【請求項2】 上記バリア膜の厚み方向において、上記濃度の高い領域側から上記濃度の低い領域側へ向かって上記所定の原子又は分子の濃度が高くなる濃度勾配を有することを特徴とする請求項1記載のバリア膜。

【請求項3】 上記所定の原子又は分子の濃度の異なる膜を積層した多層膜からなることを特徴とする請求項2記載のバリア膜。

【請求項4】 上記バリア膜の厚み方向において、少なくとも上記濃度の高い領域側の表層は、上記濃度の高い領域よりも上記所定の原子又は分子の濃度が高くなるように設定されていることを特徴とする請求項1記載のバリア膜。

【請求項5】 上記濃度の高い領域よりも上記所定の原子又は分子の濃度が高くなるように設定された一部領域が、上記所定の原子又は分子がイオン注入されてなることを特徴とする請求項1記載のバリア膜。

【請求項6】 上記所定の原子又は分子が、酸素であり、  
上記濃度の高い領域が大気であり、  
上記濃度の高い領域側の表層の酸素濃度が20体積%以上であり、

上記大気中の酸素の侵入・拡散を防止することを特徴とする請求項1記載のバリア膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の原子又は分子の濃度が異なる2つの領域間に配され、当該2つの領域間において、特定の原子又は分子の侵入・拡散を防止するバリア膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子デバイス用基板としては、従来Siウエハやガラスなどの無機材料が広く用いられてきた。ところが、近年、製品の軽量化、基板のフレキシブル化、低コスト化、ハンドリング特性などの様々な理由から高分子基板が望まれるようになっている。しかしながら、高分子材料は、ガラスなどの無機材料と比較した場合、ガスの透過性が著しく大きい。そのため、電子デバイス用基板として高分子基板を用いた場合には、高分子基板を透過して電子デバイス内に侵入・拡散した酸素によりデバイスが酸化して劣化してしまう、電子デバイス内の必要な真空度を維持できない、等の問題がある。例えば、特開平2-251429号公報や特開平6-12

4785号公報では、有機EL素子の基板として高分子フィルムが用いられている。しかしながら、これらの有機EL素子の場合は、基板である高分子フィルムを透過して有機EL素子内に侵入する酸素や水蒸気により有機膜が劣化してしまうため、発光特性が不十分となり、また、耐久性に不安がある、等の問題が考えられる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、従来より、高分子フィルム表面にAlなどの薄膜を形成し、この薄

膜をガスバリア膜として所定の原子又は分子の侵入・拡散を防ぐことが行われている。このような手法は、主にフードパッケージにおいて用いられている。そこで、電子デバイスの分野においても、上述したようなガスバリア膜を用いる手法によりガス等の侵入・拡散を防止することが試みられ始めている。しかしながら、例えば高分子材料を電子デバイス基板として用いた場合には、従来のガスバリア膜のガスバリア性能では不十分であり、良好な品質を確保することができない。すなわち、良好な品質を確保することが可能な優れたガスバリア性能を備えたガスバリア膜は、未だ確立されていないのが実情である。

【0004】 したがって、本発明は、上述した従来の実情に鑑みて創案されたものであり、優れたガスバリア性能を有するガスバリア膜を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るバリア膜は、所定の原子又は分子（以下、所定の原子と略記する。）の濃度が異なる2つの領域間に配され、これら原子又は分子が濃度の高い領域から低い領域へと侵入・拡散することを防止するバリア膜において、厚み方向の少なくとも一部領域が、濃度の高い領域よりも所定の原子又は分子の濃度が高くなるように設定されていることを特徴とするものである。

【0006】 本発明に係るバリア膜は、バリア膜の厚み方向において、厚み方向の少なくとも一部領域が、濃度の高い領域よりも所定の原子の濃度が高くなるように設定されている。そして、原子は、濃度の高い領域から濃度の低い領域へ向かって侵入・拡散する。そのため、濃度の高い領域に存在する所定の原子は、バリア膜中に存在する濃度の高い領域よりも所定の原子又は分子の濃度が高くなるように設定された領域を透過することができない。すなわち、濃度の高い領域に存在する所定の原子は、バリア膜を透過することができない。

【0007】 したがって、所定の原子の濃度の高い領域に存在する原子が所定の原子の濃度の低い領域へ侵入・拡散することが防止される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係る実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。なお、本発明は、以下の例に限定されることなく、本発明の要旨を逸脱しな

(3)

3

い範囲において適宜変更可能である。所定の原子又は分子（以下、所定の原子と略記する。）の濃度が異なる2つの領域間にバリア膜を配して、所定の原子、すなわち拡散防止の対象となる拡散原子又は分子（以下、拡散原子と略記する。）が、2つの領域のうち所定の原子の濃度の高い領域から、濃度の低い領域へ侵入・拡散することを防止する場合を考える。この場合、バリア膜を挟む2つの領域間における原子の拡散の定性的過程は、一般に次のように説明される。なお、ここで、所定の2つの領域は、拡散防止の対象となる拡散原子が存在する領域Aと拡散原子が存在しない領域Bとからなるとし、当該領域Aと領域Bとの間にバリア膜が配されているものとする。

【0009】まず、図1に示すように拡散原子が領域A中を拡散している状態において、領域Aとバリア膜1との界面Cに接した拡散原子は、図2に示すように直ちに領域Aとバリア膜1との界面Cを透過し、領域A側のバリア膜1表層に溶け込む。この過程を一般に拡散原子の溶解過程という。

【0010】次に、バリア膜1中に溶け込んだ拡散原子は、領域A側のバリア膜1表面に拡散原子が溶解することにより生じた濃度勾配によってバリア膜1中を自由に拡散することにより広がっていく。その後、拡散原子は、バリア膜1と領域Bとの界面Dに到達する。この過程を一般に拡散過程という。また、この過程においては、領域B側のバリア膜1表面に到達した拡散原子の中には、図3に示すようにバリア膜1と領域Bとの界面Dを透過し、領域Bへ侵入・拡散する拡散原子が現れてくる。

【0011】この状態はまだ非定常状態であるが、やがて所定の時間が経過すると、図4に示すようにバリア膜1中の拡散原子又は分子の濃度勾配はバリア膜1の厚み方向において直線的な分布を示すようになり、定常状態となる。この定常状態となると、バリア膜1を透過して領域Aから領域Bへと拡散していく原子の単位時間当たりの量は一定となる。

【0012】ここで、図1示したように一次元において考えると、所定の原子の異種原子からなる固体中を通過する流れ密度（単位時間に固体中の単位面積を通過する原子の数）Qは、その原子密度をc、拡散係数をD、バリア膜1の厚みをxとすると、

【0013】

【数1】

$$Q = -D (dc/dx)$$

【0014】と表される（フィックの法則）。この式は、拡散における流れ密度Qが、その大きさに関しては、濃度勾配 ( $dc/dx$ ) に比例し、その向きに関しては、濃度勾配とは逆向き、すなわち濃度の高い方から濃度の低い方に広がっていく、ということを表している。

【0015】そこで、バリア膜1において一方の界面C

から他方の界面Dへ拡散原子の拡散を防ぐために、本発明に係るバリア膜1は、バリア膜1の厚み方向において領域Aにおける拡散原子の濃度よりも、拡散原子の濃度の高い領域を有することを特徴とする。

【0016】すなわち、本発明に係るバリア膜1では、所定の原子に関してバリア膜1の厚み方向に関して領域Aにおける濃度よりも高い濃度を有する領域を有する。そのため、領域Aからバリア膜1中に侵入・拡散した原子は、バリア膜1中のその領域を超えて、すなわち透過して先に進むことができない。その結果、所定の原子は、領域Bとバリア膜1との界面に到達することができず、領域Aから領域Bに所定の原子が侵入・拡散することが防止される。

【0017】ここで、本発明に係るバリア膜1中の原子は、十分安定な状態で結合しており、原子がバリア膜1中を拡散し、領域Aとバリア膜1との界面C及び領域Bとバリア膜1との界面Dを透過して、バリア膜1外に移動することができないものとする。これは、バリア膜1中の原子が不安定であり、自由に拡散できる状態にある場合、例えばバリア膜1による侵入・拡散防止の対象となる拡散原子がバリア膜1中に存在した場合、バリア膜1中の拡散原子が領域Bへ侵入・拡散してしまい、バリア膜1を用いる効果が低減してしまうからである。

【0018】このようなバリア膜1としては、種々の形態をとることが可能である。

【0019】例えば、本発明に係るバリア膜1の一構成例として、図5に示すようなバリア膜1を挙げることができる。図5は、拡散防止の対象となる拡散原子が所定の濃度で存在する領域Aと、領域Aよりも拡散原子の濃度が低い領域Bとの間に本発明を適用したバリア膜1が配され、領域Aから領域Bへの所定の拡散原子の侵入・拡散が防止されている状態を示す模式図である。

【0020】そして、このバリア膜1は、所定の拡散原子において、図5に示すような初期濃度分布、すなわち濃度勾配を有している。具体的には、このバリア膜1は、領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面においては、所定の拡散原子において領域Aよりも濃度が低く、そこからバリア膜1の厚み方向において領域B方向に向かって、所定の拡散原子の濃度が増加していく、バリア膜1と領域Bとの界面、すなわち領域B側のバリア膜1表面では、領域Aよりも所定の拡散原子の濃度が高くなる濃度勾配を有する。

【0021】そして、図5においては、領域Aに存在する拡散原子は、領域Aとバリア膜1との界面Cに接するところを透過し、領域A側のバリア膜1表層に溶け込む。そして、バリア膜1中に侵入した拡散原子は、領域A側のバリア膜1表層に拡散原子が溶解することにより生じた濃度勾配によって、バリア膜1中を自由に拡散することにより広がっていく。すなわち、上述した拡散原子の溶解過程に入る。

(4)

5

【0022】しかしながら、このバリア膜1では、対象となる拡散原子に関してバリア膜1の厚み方向において上述した所定の濃度勾配が設けられているため、領域Aから侵入し、拡散する原子は、バリア膜1の厚み方向において領域Aにおける濃度と略等しい濃度であるE面までしか拡散することができない。すなわち、バリア膜1の厚み方向において、E面よりも領域B側は、拡散原子の濃度が領域Aの拡散原子の濃度よりも高くなるため、領域Aから侵入した拡散原子は、バリア膜1の厚み方向においては、E面を超えて領域B側に拡散することができない。したがって、拡散原子は、バリア膜1中から領域Aに侵入・拡散することができないため、領域Aから領域Bに侵入・拡散することが防止される。

【0023】また、バリア膜1が拡散原子に関してバリア膜1の厚み方向において所定の濃度勾配を有する他の例として、図6に示すようなバリア膜1とされても良い。すなわち、図6に示すバリア膜1は、所定の拡散原子において、図6に示すような初期濃度分布、すなわち濃度勾配を有している。具体的には、このバリア膜1は、領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面においては、所定の拡散原子において領域Aと略同等の濃度を有し、そこからバリア膜1の厚み方向において領域B方向に向かって、所定の拡散原子の濃度が増加していき、バリア膜1と領域Bとの界面、すなわち領域B側のバリア膜1表面では、領域Aよりも所定の拡散原子の濃度が高くなる濃度勾配を有する。

【0024】そして、図6においては、領域Aに存在する拡散原子は、領域Aとバリア膜1との界面Cに接しても、領域A側のバリア膜1表面が所定の拡散原子において領域Aと略同等の濃度を有するため、領域Aとバリア膜1との界面Cを透過し、領域A側のバリア膜1表層に溶け込むことができない。すなわち、拡散原子は、領域Aからバリア膜1内に侵入・拡散することができない。したがって、このバリア膜1を用いることにより、領域Aに存在する拡散原子が領域Bへ侵入・拡散することが防止される。

【0025】また、上記においては、バリア膜1の厚み方向においてE面を超えて領域B側に侵入・拡散する原子が皆無であるとはいはず、E面を超えて領域B側に侵入・拡散する拡散原子が微量なりとも存在する虞がある。すなわち、上述した拡散原子の濃度勾配を有するバリア膜1において、例えば領域B側のバリア膜1の表層にE面が存在するような濃度勾配を有するバリア膜1の場合には、E面を超えて領域B側に侵入・拡散する拡散原子が微量なりとも存在する虞がある。このような場合には、E面よりも領域B側のバリア膜1の濃度勾配及びE面と、バリア膜1と領域Bとの界面Dとの距離との効果により、このようなE面を越えた拡散原子が領域Bに侵入・拡散することを防止しなければならない。

【0026】したがって、拡散原子の領域Bへの侵入・

拡散を確実に防止するために、バリア膜1の厚み方向におけるE面の位置は、E面を越えた拡散原子の拡散を確実に防止できる濃度勾配、及び、バリア膜1と領域Bとの界面DとE面との距離とを勘案して決定することが必要である。

【0027】また、上述した拡散原子の濃度勾配を有するバリア膜1は、単層膜で形成されているが、複数の膜が積層された多層膜とされても良い。すなわち、所定の濃度勾配を有する膜を積層することにより全体として上述した所定の濃度勾配、すなわち、バリア膜1の厚み方向において領域Aにおける拡散原子の濃度よりも、拡散原子の濃度の高い領域を有するバリア膜1を構成しても良い。

【0028】すなわち、例えば図7に示すように、バリア膜1が、所定の拡散原子に関して所定の濃度勾配を有する膜1a、1b、1c、1dとの4層の膜が積層されて構成されていても良い。また、この場合、領域Aとバリア膜1との関係、及び領域Bとバリア膜1との関係、例えば密着性等を勘案して各層の膜の材質を変更して形成しても良い。

【0029】そして、バリア膜1により領域Aから領域Bへの侵入・拡散が防止される拡散原子は、1種類に限定されることではなく、バリア膜1に異なる拡散原子の濃度勾配をそれぞれ形成することにより、複数の拡散原子の侵入・拡散を防止することが可能である。

【0030】すなわち、例えば図8に示すように、バリア膜1が、所定の拡散原子Xに関する所定の濃度勾配と、所定の拡散原子Yに関する所定の濃度勾配とを有する構成とされても良い。ここで、拡散原子Xに関する所定の濃度勾配とは、具体的には領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面においては、拡散原子Xにおいて領域Aよりも濃度が低く、そこからバリア膜1の厚み方向において領域B方向に向かって、拡散原子Xの濃度が増加していき、バリア膜1と領域Bとの界面、すなわち領域B側のバリア膜1表面では、領域Aよりも拡散原子Xの濃度が高くなる濃度勾配である。また、拡散原子Yに関する所定の濃度勾配とは、具体的には領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面においては、拡散原子Yにおいて領域Aよりも濃度が低く、そこからバリア膜1の厚み方向において領域B方向に向かって、拡散原子Yの濃度が増加していき、バリア膜1と領域Bとの界面、すなわち領域B側のバリア膜1表面では、領域Aよりも拡散原子Yの濃度が高くなる濃度勾配である。バリア膜1をこのような構成とすることにより、バリア膜11層で拡散原子X及び拡散原子Yの2種類の拡散原子の領域Aから領域Bへの侵入・拡散を防止することができる。

【0031】さらに、1層のバリア膜1に複数の異なる拡散原子の濃度勾配を形成することができない場合には、それぞれ異なる拡散原子に関する濃度勾配を有する

(5)

7

複数の膜を積層することにより、複数の拡散原子の侵入・拡散を防止するようにしても良い。

【0032】すなわち、例えば図9に示すように、バリア膜1が、所定の拡散原子Xに関する所定の濃度勾配を有する膜1eと、所定の拡散原子Yに関する所定の濃度勾配を有する膜1fとを積層した構成とされても良い。ここで、拡散原子Xに関する所定の濃度勾配とは、具体的には領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面においては、拡散原子Xにおいて領域Aと濃度が略等しく、そこからバリア膜1の厚み方向において領域B方向に向かって、拡散原子Xの濃度が増加していき、バリア膜1と領域Bとの界面、すなわち領域B側のバリア膜1表面では、領域Aよりも拡散原子Xの濃度が高くなる濃度勾配である。また、拡散原子Yに関する所定の濃度勾配とは、具体的には領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面においては、拡散原子Yにおいて領域Aと濃度が略等しく、そこからバリア膜1の厚み方向において領域B方向に向かって、拡散原子Yの濃度が増加していき、バリア膜1と領域Bとの界面、すなわち領域B側のバリア膜1表面では、領域Aよりも拡散原子Yの濃度が高くなる濃度勾配である。バリア膜をこのような構成とすることにより、拡散原子X及び拡散原子Yの2種類の拡散原子の領域Aから領域Bへの侵入・拡散を防止することができる。

【0033】また、本発明に係るバリア膜1の他の構成例として、図10に示すようなバリア膜1を挙げることができる。図10は、拡散防止の対象となる拡散原子が所定の濃度で存在する領域Aと、領域Aよりも拡散原子の濃度が低い領域Bとの間に本発明を適用したバリア膜1が配され、領域Aから領域Bへの所定の拡散原子の侵入・拡散が防止されている状態を示す模式図である。

【0034】そして、このバリア膜1は、所定の拡散原子において、図10に示すような初期濃度分布を有している。具体的には、このバリア膜1は、領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面から領域Bとバリア膜1との界面、すなわち領域B側のバリア膜1表面までバリア膜1の厚み方向において、所定の拡散原子において領域Aよりも高い所定の均一濃度とされている。

【0035】そして、図10においては、領域Aに存在する拡散原子は、領域Aとバリア膜1との界面Cに接しても、領域A側のバリア膜1表面が所定の拡散原子において領域Aよりも高い濃度を有するため、領域Aとバリア膜1との界面Cを透過し、領域A側のバリア膜1表層に溶け込むことができない。すなわち、領域Aに存在する拡散原子は、領域Aからバリア膜1内に侵入・拡散することができない。したがって、このバリア膜1を用いることにより、拡散原子が領域Bへ侵入・拡散することが防止される。

50

8

【0036】ここで、バリア膜1は、バリア膜1の厚み方向において領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面から領域Bとバリア膜1との界面、すなわち領域B側のバリア膜1表面まで、全ての位置において所定の拡散原子において領域Aよりも高い所定の均一濃度とされる必要はない。すなわち、バリア膜1の厚み方向において領域A側のバリア膜1表面から所定の位置まで、すなわち所定の厚みだけ領域Aよりも高い所定の濃度とされれば良い。ここで、所定の厚みとは、領域Aからの所定の原子の侵入・拡散を確実に防止できる程度の厚みをいう。

【0037】また、このバリア膜1の場合においてもバリア膜1により領域Aから領域Bへの侵入・拡散が防止される拡散原子は、1種類に限定されることなく、バリア膜1に異なる拡散原子の濃度勾配をそれぞれ形成することにより、複数の拡散原子の侵入・拡散を防止することが可能である。

【0038】すなわち、例えば図11に示すように、バリア膜1が、所定の拡散原子Xに関する所定の濃度と、所定の拡散原子Yに関する所定の濃度とを有する構成とされても良い。ここで、拡散原子Xに関する所定の濃度とは、領域Aにおける拡散原子Xの濃度よりも高い濃度である。また、拡散原子Yに関する所定の濃度とは、領域Aにおける拡散原子Yの濃度よりも高い濃度である。バリア膜1をこのような構成とすることにより、バリア膜1により拡散原子X及び拡散原子Yの2種類の拡散原子の領域Aから領域Bへの侵入・拡散を防止することができる。

【0039】さらに、1層のバリア膜1に複数の異なる拡散原子の濃度勾配を形成することができない場合には、それぞれ異なる拡散原子に関する濃度勾配を有する複数の膜を積層することにより、複数の拡散原子の侵入・拡散を防止するようにしても良い。

【0040】すなわち、例えば図12に示すように、バリア膜1が、所定の拡散原子Xに関して所定の濃度を有する膜1gと、所定の拡散原子Yに関して所定の濃度を有する膜1hとを積層した構成とされても良い。ここで、拡散原子Xに関する所定の濃度とは、領域Aにおける拡散原子Xの濃度よりも高い濃度である。また、拡散原子Yに関する所定の濃度とは、領域Aにおける拡散原子Yの濃度よりも高い濃度である。バリア膜1をこのような構成とすることにより、拡散原子X及び拡散原子Yの2種類の拡散原子の領域Aから領域Bへの侵入・拡散を防止することができる。

【0041】また、上述した例は、バリア膜1を形成する際に、所定の拡散原子に関する所定の濃度勾配が同時に形成されたバリア膜1であるが、本発明に係るバリア膜1は、バリア膜1形成後に、所定の拡散原子に関する所定の濃度勾配が形成されたものであっても良い。このようなバリア膜1としては、例えば、通常のバリア膜1

(6)

9

形成後にイオン注入により所定の拡散原子に関する濃度勾配を形成したものが挙げられる。

【0042】図13は、高分子基板に対してイオン注入を行った際のイオン注入原子の濃度勾配を示した模式図である。すなわち、通常のバリア膜1に所定の拡散原子をイオン注入した場合においても、バリア膜1の厚み方向において図13と同様の濃度勾配を得ることができる。

【0043】すなわち、例えば図14に示すように、所定の拡散原子に関する所定の濃度勾配を有するバリア膜1を構成することができる。このバリア膜1は、所定の拡散原子において、図14に示すような初期濃度分布を有している。具体的には、このバリア膜1は、領域Aとバリア膜1との界面C、すなわち領域A側のバリア膜1表面からバリア膜1の厚み方向において所定のF面まで領域B方向に向かって拡散原子の濃度が高くなり、さらにF面からは領域B方向に向かって拡散原子の濃度が低くなっていく濃度勾配を有する。

【0044】そして、図14においては、領域Aに存在する拡散原子は、領域Aとバリア膜1との界面Cに接しても、領域A側のバリア膜1表面が所定の拡散原子において領域Aよりも高い濃度を有するため、領域Aとバリア膜1との界面Cを透過し、領域A側のバリア膜1表層に溶け込むことができない。すなわち、領域Aに存在する拡散原子は、領域Aからバリア膜1内に侵入・拡散することができない。したがって、このバリア膜1を用いることにより、拡散原子が領域Bへ侵入・拡散することが防止される。

【0.04.5】また、例えば所定の拡散原子が酸素であり、本発明に係るバリア膜を基材に形成して大気中の酸素の侵入・拡散を防止しようとする場合には、上述した例に重ねて考えると、大気中の酸素濃度は、略20体積%であるので、領域Aの所定の拡散原子の濃度が略20体積%ということになる。すなわち、本発明に係るバリア膜で、大気中の酸素の侵入・拡散を防止するには、バリア膜を当該バリア膜1の厚み方向において、酸素濃度が略20体積%よりも高い領域を有する構成とすれば良い。例えば、バリア膜が、大気側のバリア膜の表面から当該バリア膜の厚み方向において、基材側の表面に向かって、25%の均一な酸素濃度を有する構成としても良い。

【0046】このような構成とすることにより、大気中に存在する酸素原子は、大気とバリア膜との界面に接しても、大気側のバリア膜表面が大気中よりも高い酸素濃度を有するため、大気とバリア膜との界面を透過し、大気側のバリア膜表層に溶け込むことができない。すなわち、大気中の酸素原子は、大気中からバリア膜内に侵入・拡散することができない。したがって、このバリア膜を用いることにより、大気中の酸素原子が基材へ侵入・拡散することが防止される。

10

【0047】また、上述したようなバリア膜は、例えば有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と呼ぶ。）等の電子デバイスや、半導体デバイス等の種々の分野において用いることが可能である。

【0048】図15は、本発明に係るバリア膜を有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と呼ぶ。）に適用した一例を示す要部断面図である。

【0049】有機EL素子11は、フィルム状プラスチック基板12と、フィルム状プラスチック基板12の一主面上に形成された陽極である第1電極13と、第1電極13である陽極上に形成された有機EL層19と、有機EL層19上に形成された第2電極17である陰極と、第2電極17である陰極及び有機EL素子11を覆うように形成された保護層18であるバリア膜と、フィルム状プラスチック基板の他主面上に形成された保護層18であるバリア膜とを備えて構成される。

【0050】フィルム状プラスチック基板12は、有機EL素子11の支持体となるものであり、このフィルム状プラスチック基板12上有機EL素子11を構成する各層が形成される。フィルム状プラスチック基板12に用いる材料としては、例えばPET（ポリエチレンテレフタート等を好適に用いることができる。また、フィルム状プラスチック基板12に用いる材料としては、これらの材料に限定されることはなく、可視光に対して透過率の高い材料であれば何れのものも用いることができる。

【0051】そして、フィルム状プラスチック基板12の厚みは、50μm以上500μm以下とすることが好ましい。これは、フィルム状プラスチック基板12の厚みを50μm未満とした場合には、フィルム状プラスチック基板12自体が十分な平坦性を保持することが難しかついため、有機EL素子11を構成した際に、有機EL素子11の良好な平坦性を維持することが困難になる虞があるからである。また、フィルム状プラスチック基板12の厚みを500μmよりも厚くした場合には、フィルム状プラスチック基板12自体を自由に曲げることが困難になる、すなわちフィルム状プラスチック基板12自体の可撓性が乏しくなるため、有機EL素子11を構成した際に、有機EL素子11の可撓性が悪くなるからである。

【0052】陽極である第1電極13に用いる陽極材料としては、効率良くホールを注入するために電極材料の真空準位からの仕事関数が大きく、また、陽極側から有機電界発光を取り出すことを可能とするために、透明、又は半透明の材料を用いることが好ましい。このような材料としては、例えばITO、SnO<sub>2</sub>等の酸化物が広く用いられている。しかしながら、陽極材料が酸素を含んでいる場合、これらの酸素が有機EL層と陽極との界面から有機EL層19中に侵入・拡散する虞がある。そして、酸素が有機EL層19中に侵入・拡散した場合、

(7)

11

この酸素により有機EL層19が劣化し、これに起因して有機EL素子11の耐久性が劣化してしまう虞がある。したがって、陽極を構成する陽極材料中には、極力、酸素が含まれていないことが好ましい。

【0053】そこで、この有機EL素子11では、第1電極13である陽極材料として窒化物を用いている。なお、この明細書中において窒化物とは、酸素を含まない窒素化合物をいう。

【0054】このような陽極材料として用いることができる窒化物としては、例えばTiNが挙げられる。TiNを陽極材料として用いた場合、TiNはフィルム状プラスチック基板、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)に対する密着性が良いため、フィルム状プラスチック基板12から剥がれ難く、有機EL素子11の耐久性を向上させることができる。また、窒化物は、これに限定されることはなく、電極材料の真空準位からの仕事関数が大きく、透明、又は半透明の材料であれば何れの材料も用いることが可能である。

【0055】そして、上述した陽極の厚みは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。これは、陽極の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、厚みが薄すぎるために陽極として十分に機能しなくなるからである。また、陽極の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚い場合には、可視光の透過率が悪くなり、実用に適さなくなるからである。

【0056】有機EL層19は、正孔輸送層14と、発光層15と、電子輸送層16とを備えて構成され、これら各層がこの順で陽極上に形成されてなる。

【0057】正孔輸送層14は、陽極から注入された正孔を発光層15まで輸送する。正孔輸送材料として使用可能な材料としては、ベンジン又はその誘導体、スチルアミン又はその誘導体、トリフェニルメタン又はその誘導体をはじめ、ポルフィリン又はその誘導体、トリアゾール又はその誘導体、イミダゾール又はその誘導体、オキサジアゾール又はその誘導体、ポリアリールアルカシ又はその誘導体、フェニレンジアミン又はその誘導体、アリールアミン又はその誘導体、オキソゾール又はその誘導体、アントラセン又はその誘導体、フルオレン又はその誘導体、ヒドロゾン又はその誘導体、スチルベン又はその誘導体、又はポリシラン系化合物、ビニルカルバゾール系化合物、チオフェン系化合物、アニリン系化合物等の複素環式共役系のモノマ、オリゴマ、ポリマ等が挙げられる。

【0058】具体的には、 $\alpha$ -ナフチルフェニルジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフタロシアニン、4, 4', 4''-トリメチルトリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)トリフェニルアミン、N, N, N', "N' -テトラキス(p-トリル) p-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラフェニル4, 4'-ジアミノビフェニル、

(7)

12

N-フェニルカルバゾール、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(チオフェンビニレン)、ポリ(2, 2'-チエニルピロール)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】発光層15では、電子と正孔が結合して、その結合エネルギーが光として放射される。図15においては、発光層15が独立して設けられているが、正孔輸送層14と発光層15とを兼ねた正孔輸送性発光層や、電子輸送層16と発光層15とを兼ねた電子輸送性発光層を用いることもできる。正孔輸送性発光層を用いた場合には、陽極から正孔輸送性発光層に注入された正孔が電子輸送層によって閉じこめられるため、再結合効率が向上する。また、電子輸送性発光層を用いた場合には、陰極から電子輸送性発光層に注入された電子が電子輸送性発光層に閉じこめられるため、正孔輸送性発光層を用いた場合と同様に再結合効率が向上する。

【0060】発光層15の材料としては、電圧印加時に陽極側から正孔を、また、陰極側から電子を注入できること、注入された電荷、すなわち正孔及び電子を移動させ、正孔と電子が再結合する場を提供できること、発光効率が高いこと等の条件を満たしている例えば低分子蛍光色素、蛍光性の高分子、金属錯体等の有機材料を使用することができる。

【0061】このような材料としては、例えばアントラゼン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリシン、スチルベン、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリ(ジベンゾイルメチル)フェナントロリンユーロピウム錯体、ジトルイルビニルピフェニル等を挙げることができる。

【0062】電子輸送層16は、陰極である第2電極17から注入された電子を発光層15まで輸送する。電子輸送層16の材料として使用可能な材料としては、キノリン又はその誘導体、ペリレン又はその誘導体、ビススチリル又はその誘導体、ピラジン又はその誘導体が挙げられる。

【0063】具体的には、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、アントラゼン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリシン、スチルベン、又はこれらの誘導体等が挙げられる。

【0064】陰極である第2電極17に用いる陰極材料としては、効率良く電子を注入するために、電極材料の真空準位からの仕事関数が小さい金属を用いるのが好ましい。

【0065】具体的には、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、銀、カルシウム、バリウムリチウム等の低仕事関数金属を単体で用いても良く、又はこれらの金

(8)

13

属を他の金属との合金として安定性を高めて使用しても良い。

【0066】保護層18は、有機EL素子11の駆動の信頼性を確保するため、また、有機EL素子11の劣化を防止するために、有機EL素子11を封止し、酸素や水分を遮断する作用をするものである。ここで、この有機EL素子では、保護層として上述した本発明に係るバリア膜を用いている。そして、この保護層18においては、保護層の厚み方向において、酸素濃度が25体積%と均一な濃度分布とされている。これにより、この有機EL素子においては、有機EL素子の外部、すなわち大気中の酸素が有機EL素子内に侵入・拡散することができないため、有機EL素子内部が外部より侵入・拡散した酸素により劣化し、耐久性が悪くなることを防止することができる。

【0067】保護層18に用いられる材料としては、気密性が保つことが可能であり、また、発光層15で発生した発光が透過可能な金属単体、又はその合金等を適宜選択して用いることができる。保護層18は、陰極上及びフィルム状プラスチック基板の他主面だけではなく、図15に示すように有機EL素子11全体を覆うように形成することが好ましい。有機EL素子全体1を覆うように保護層18を形成することにより、外部からの酸素や水分の有機EL素子11内への侵入を防ぐことができるからである。

【0068】具体的には、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiNx等を挙げることができる。

【0069】上述した有機EL素子11は、次のようにして作製することができる。

【0070】まず、基板として例えば厚み50μmのPETからなるフィルム状プラスチック基板12の一主面上に例えばTiNからなる厚み10nmの陽極である第1電極13を反応性DCスパッタリングにより成膜する。

【0071】そして、上述した陽極である第1電極13上に、有機EL層19を形成する。上記においては、有機EL層19は、正孔輸送層14、発光層15、及び電子輸送層16をこの順に積層しているが、例えば陽極バッファ層14'、正孔輸送層15'及び電子輸送兼発光層16'をこの順に積層しても良い。この場合は、陽極バッファ層14'、正孔輸送層15'及び電子輸送兼発光層16'をこの順に真空蒸着により成膜することにより形成する。ここで、陽極バッファ層14'は、例えばm-MT DATA [4, 4', 4" -トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン]を成膜することにより形成する。また、正孔輸送層15'は、例えばTPD [N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4"-ジアミン]を成膜することにより形成する。そして、電子輸送兼発光層16'は、例えばA1

(8)

14

q<sub>3</sub>(8-ビドロキシキノリンアルミニウム)を成膜することにより形成する。そして、有機EL層19の厚みは、例えば150nmとする。

【0072】次に、上記のように形成された有機EL層19上に、陰極である第2電極17として例えばAlTi膜を100nmの厚みにスパッタリングにより成膜する。

【0073】そして、上記において形成した各層全体を覆うように例えばSiO<sub>2</sub>からなる厚み1000nmの保護層18であるバリア膜をスパッタリングにより形成する。

【0074】最後に、フィルム状プラスチック基板の他主面上に例えばSiO<sub>2</sub>からなる厚み1000nmの保護層18であるバリア膜をスパッタリングにより形成する。

【0075】ここで、保護層18であるバリア膜は、例えば以下のような成膜条件で成膜することにより、保護層18の厚み方向において酸素濃度が25体積%と均一な濃度分布分とされた状態に形成することができる。

#### 【0076】成膜条件

投入電力：2500W

スパッタリングガス：Ar+O<sub>2</sub>

スパッタリングガス圧：1mTorr

スパッタリングターゲット：Siターゲット

基板温度：約100°C

以上のように作製された有機EL素子は、フィルム状プラスチック基板の他主面側に本発明に係るバリア膜が形成されているため、有機EL素子の外部の酸素がフィルム状プラスチック基板を透過して有機EL素子内に侵入・拡散することが防止される。また、この有機EL素子は、有機EL素子を構成する各層全体を覆うように本発明に係るバリア膜で覆われているため、有機EL素子の外部の酸素が保護層18を透過して有機EL素子内に侵入・拡散することが防止される。その結果、有機EL素子内が酸素により劣化し、この劣化に起因した有機EL素子の耐久性の劣化が生じることが防止される。

【0077】また、上記においては、バリア膜中の酸素の濃度勾配は、バリア膜を成膜する際に同時に形成しているが、例えばバリア膜を形成後にイオン注入により酸素の濃度勾配を形成する場合は、以下のようにして形成することができる。

【0078】まず、例えば下記の成膜条件によりバリア膜を成膜する。

#### 【0079】成膜条件

投入電力：2500W

スパッタリングガス：Ar+O<sub>2</sub>

スパッタリングガス圧：1mTorr

スパッタリングターゲット：Siターゲット

基板温度：約100°C

次に、成膜したバリア膜に対して酸素の濃度勾配を形成

(9)

15

する。酸素の濃度勾配は、質量分離型イオン注入装置を用いて、酸素イオンを150 keVまで加速し、バリア膜表面に注入する。これにより、注入された酸素は、表面から約50 nm付近にピークを有するような濃度分布を示すものとすることができる。

## 【0080】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明に係るバリア膜は、所定の原子又は分子の濃度が異なる2つの領域間に配され、これら原子又は分子が濃度の高い領域から低い領域へと侵入・拡散することを防止するバリア膜において、厚み方向の少なくとも一部領域が、上記濃度の高い領域よりも上記所定の原子又は分子の濃度が高くなるように設定されてなるものである。

【0081】すなわち、本発明に係るバリア膜は、バリア膜の厚み方向において、濃度の高い領域よりも所定の原子又は分子の濃度が高くなるように設定された領域を有するため、濃度の高い領域に存在する所定の原子又は分子が、濃度の低い領域へ侵入・拡散することを防止することができる。

【0082】したがって、本発明によれば、電子デバイス等の種々の分野においても使用可能な優れたガスバリア性能を有するバリア膜を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】バリア膜を挟む2つの領域間における原子の拡散の過程を説明する図である。

【図2】バリア膜を挟む2つの領域間における原子の拡散の過程を説明する図である。

【図3】バリア膜を挟む2つの領域間における原子の拡散の過程を説明する図である。

## 【図4】バリア膜を挟む2つの領域間における原子の拡

散の過程を説明する図である。

【図5】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図6】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図7】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図8】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図9】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図10】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図11】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図12】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図13】高分子基板に対してイオン注入を行った際のイオン注入原子の濃度勾配を示した模式図である。

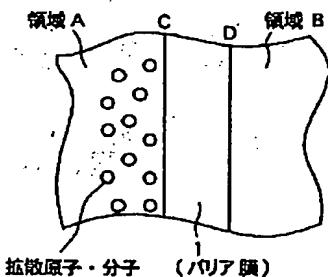
【図14】所定の2つの領域間に本発明に係るバリア膜を配した状態を説明する模式図である。

【図15】本発明に係るバリア膜を適用した有機EL素子の一構成例を示す要部縦断面図である。

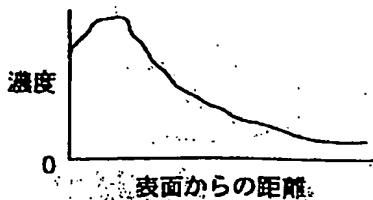
## 【符号の説明】

- 1 領域A、2 領域B、3 バリア膜、11 有機EL素子、12 フィルム状プラスチック基板、13 第1電極、14 正孔輸送層、15 発光層、16 電子輸送層、17 第2電極、18 保護層、19 有機EL層

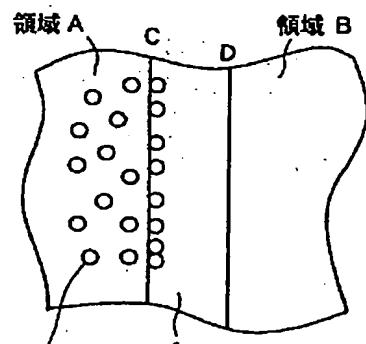
【図1】



【図13】



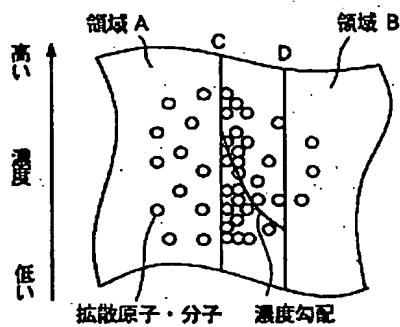
【図2】



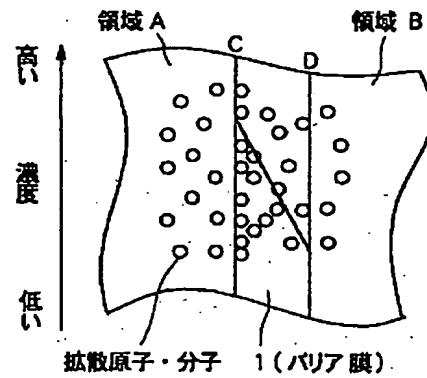
拡散原子・分子 (バリア膜)

(10)

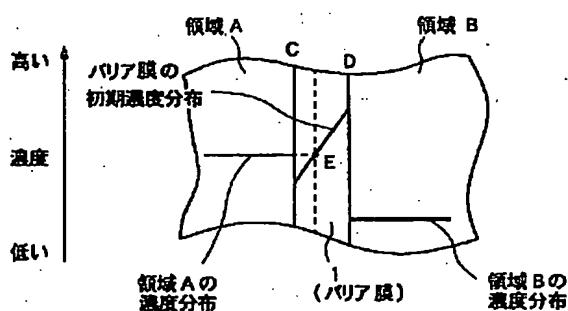
【図3】



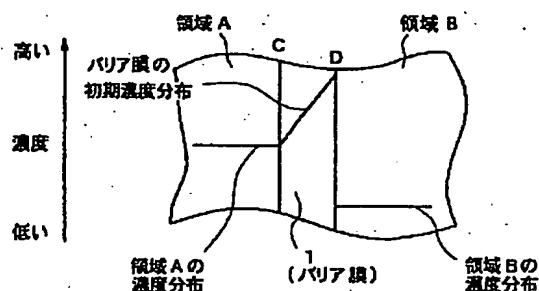
【図4】



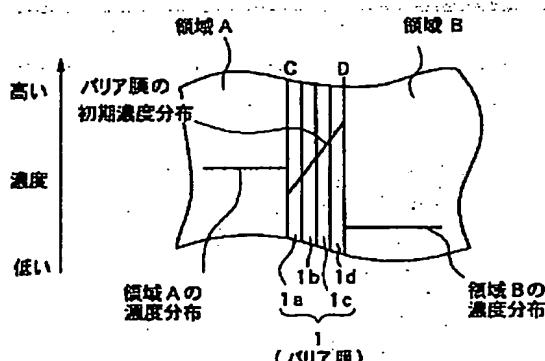
【図5】



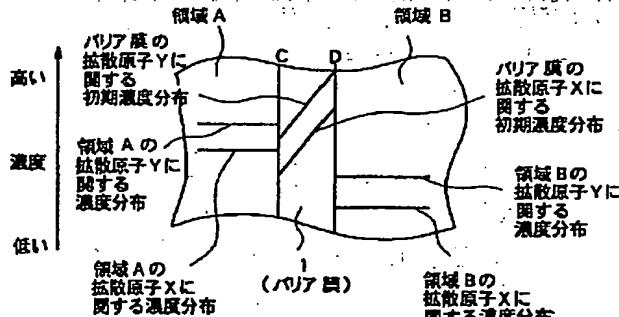
【図6】



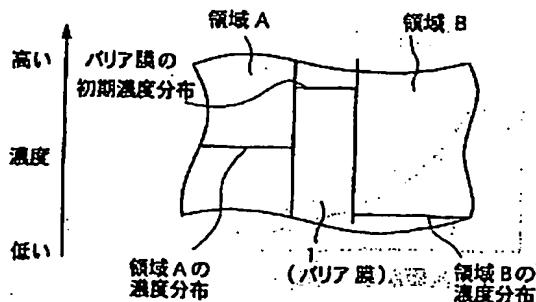
【図7】



【図8】

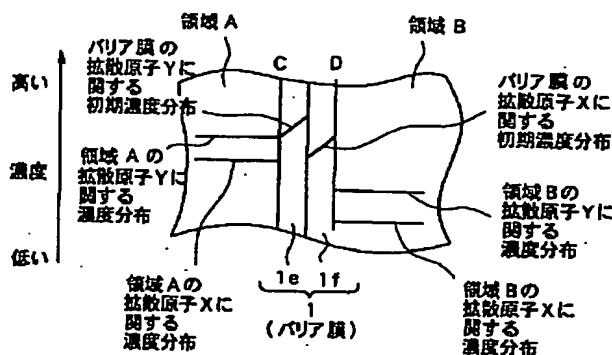


【図10】

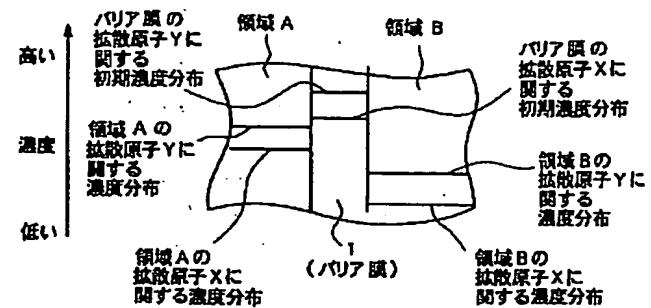


(11)

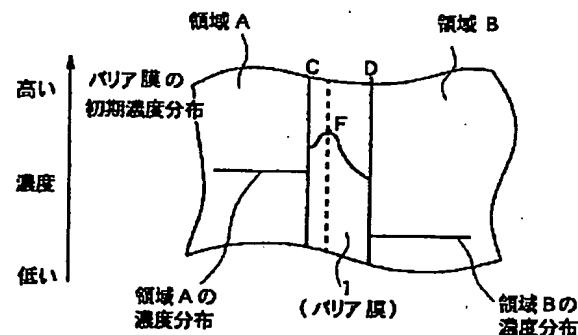
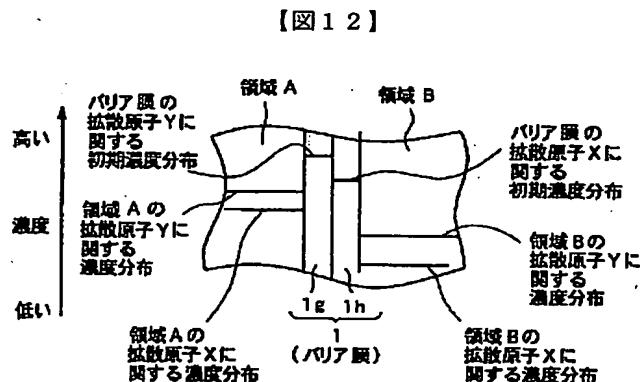
【図9】



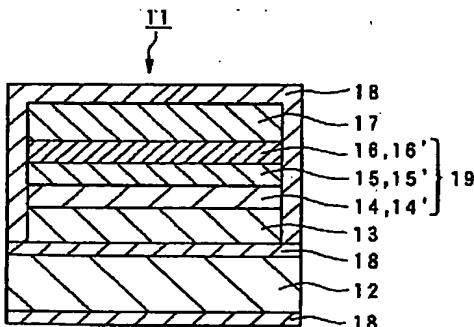
【図11】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C 08 L 67:00

識別記号

F I  
C 08 L 67:00テマコト<sup>®</sup> (参考)

(12)

F ターム(参考) 3K007 AB11 AB13 AB18 BB01 CA05  
CA06 CB01 DA01 DB03 EA01  
EB00 FA01 FA02  
4D006 GA47 MA06 MB03 PC01  
4F006 AA35 AB74 BA05 CA08 DA01  
4F100 AA19 AA20 AD05 AK42 AR00A  
AR00B BA01 BA02 BA03  
BA04 BA05 BA07 BA13 BA42  
EH66 GB41 JD02 JD02A  
JD02B JD03 JD03A JD03B  
4K029 AA11 AA25 BA23 BA46 BA60  
BB02 BC00